(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104169359 A
(43)申请公布日 2014.11.26

(21)申请号 201380014798.9

(22)申请日 2013.01.17

(30)优先权数据
2012-007387 2012.01.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/050753 2013.01.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/108814 JA 2013.07.25

(71)申请人 大日本印刷株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 坂井俊之

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 沈雪

(51)Int.Cl.
C08L 23/20(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)
C08K 5/3477(2006.01)
C08K 7/14(2006.01)
H01L 23/02(2006.01)
H01L 23/08(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)
H01L 23/31(2006.01)
H01L 33/60(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

电子束固化性树脂组合物、反射器用树脂框架、反射器、半导体发光装置、及成形体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种电子束固化性树脂组合物、及使用该树脂组合物的反射器用树脂框架、反射器、半导体发光装置、及使用该树脂组合物的成形方法，所述电子束固化性树脂组合物含有聚甲基戊烯和交联处理剂，该交联处理剂具有饱和或者不饱和的环结构，且形成至少1个环的原子中的至少1个原子与烯丙基、甲基烯丙基、通过连接基团连接的烯丙基、及通过连接基团连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基键合，所述交联处理剂的分子量为1000以下。

CN 104169359 A

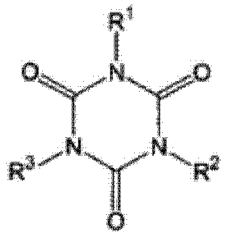
1. 一种电子束固化性树脂组合物，其含有聚甲基戊烯和交联处理剂，

所述交联处理剂具有饱和或者不饱和的环结构，且形成至少 1 个环的原子中的至少 1 个原子与烯丙基、甲基烯丙基、通过连接基团连接的烯丙基、及通过连接基团连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基键合，所述交联处理剂的分子量为 1000 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的电子束固化性树脂组合物，其中，形成所述交联处理剂的 1 个环的原子中的至少 2 个原子分别独立地与所述烯丙类取代基键合。

3. 根据权利要求 2 所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述交联处理剂的环为 6 元环，且形成该环的原子中的至少 2 个原子分别独立地与所述烯丙类取代基键合，相对于键合有 1 个烯丙类取代基的原子，其它烯丙类取代基与间位原子键合。

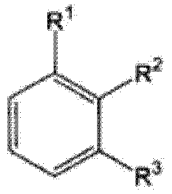
4. 根据权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述交联处理剂由下述式 (1) 表示，



(1)

式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地为烯丙基、甲基烯丙基、通过酯键连接的烯丙基、及通过酯键连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基。

5. 根据权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述交联处理剂由下述式 (2) 表示，



(2)

式 (2) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地为烯丙基、甲基烯丙基、通过酯键连接的烯丙基、及通过酯键连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基。

6. 根据权利要求 1 ～ 5 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其中，相对于聚甲基戊烯 100 质量份，配合有 0.1 ～ 15 质量份的所述交联处理剂。

7. 根据权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其含有白色颜料。

8. 根据权利要求 7 所述的电子束固化性树脂组合物，其含有所述白色颜料以外的无机粒子。

9. 根据权利要求 8 所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述白色颜料以外的无机粒子为球状熔融二氧化硅粒子和 / 或异形截面玻璃纤维。

10. 一种反射器用树脂框架，其含有权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物的固化物。

11. 根据权利要求 10 所述的反射器用树脂框架，其厚度为 0.1 ～ 3.0mm。

12. 一种反射器，其由权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物的固化物制成。

13. 一种半导体发光装置，其在基板上具有光半导体元件及反射器，所述反射器设置于该光半导体元件的周围，且将来自该光半导体元件的光反射至规定方向，

所述反射器的光反射面的至少一部分由权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物的固化物制成。

14. 一种成形体的制造方法，其包括 ：注塑成形工序，在注塑温度 200 ～ 400℃、模具温度 20 ～ 100℃下对权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物进行注塑成形 ；和电子束照射工序，在注塑成形工序之前或之后实施电子束照射处理。

电子束固化性树脂组合物、反射器用树脂框架、反射器、半导体发光装置、及成形体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电子束固化性树脂组合物、反射器用树脂框架、反射器、半导体发光装置、及成形体的制造方法。

背景技术

[0002] 目前，作为在基板上安装电子器件的方法，采用在规定的地点预先附有焊料的基板上暂时固定电子器件后，利用红外线、热风等手段对该基板进行加热使焊料熔融来固定电子器件的方法（回流焊法）。通过该方法，可提高基板表面的电子器件的安装密度。

[0003] 然而，目前使用的电子器件的耐热性不充分，特别是在利用红外线加热的回流焊工序中，存在零件表面的温度局部变高等问题，期望耐热性更优异的树脂组合物及电子器件。

[0004] 另外，作为半导体发光装置之一的 LED 元件由于小型且长寿命，节电性优异，因此，被广泛用作指示灯等的光源。而且，近年来，由于可较廉价地制造亮度更高的 LED 元件，因此，研究作为代替荧光灯及白炽灯泡的光源的利用。在应用于这样的光源的情况下，为了得到较大的照度，多使用表面安装型 LED 封装件，即：在铝等金属制的基板（LED 安装用基板）上配置多个 LED 元件，在各 LED 元件的周围配设使光反射至规定方向的反射器（反射体）的方式。

[0005] 但是，由于 LED 元件在发光时伴有放热，因此，这样的方式的 LED 照明装置由于 LED 元件发光时的温度上升使反射器劣化，由于其反射率降低使亮度降低，导致 LED 元件的短寿命化等。因此，对反射器要求耐热性。

[0006] 为了响应上述耐热性的要求，在专利文献 1 中公开了一种用于发光二极管的反射器的聚合物组合物，具体而言，公开了一种含有聚邻苯二甲酰胺、炭黑、二氧化钛、玻璃纤维、及抗氧化剂的聚合物组合物。而且，对该组合物测定热老化后的反射率，与不含炭黑的聚合物组合物相比，显示该组合物可得到良好的反射率，黄变也少。

[0007] 另外，在专利文献 2 中公开了一种热固化性光反射用树脂组合物，其用于组合有光半导体元件和荧光体等波长转换装置的光半导体装置。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1：日本特表 2006-503160 号公报

[0011] 专利文献 2：日本特开 2009-149845 号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 但是，专利文献 2 中记载的热固化性光反射用树脂组合物的热老化试验虽然在 150℃、500 小时这样的更实用的条件下进行验证，但成形时间为 90 秒，比热塑性树脂长，另

外，由于作为后固化，150℃下需要 2 小时，因此，生产率存在问题。

[0014] 专利文献 1 中记载的聚合物组合物的热老化试验为 170℃、3 小时这样的短时间的评价，在更长时间的实用的条件下的耐热耐久性是否可得到良好的结果尚未明确。

[0015] 根据以上内容，本发明的目的在于，提供一种在回流焊工序中显示优异的耐热性，且在制成反射器等成形体的情况下也可发挥优异的耐热性的电子束固化性树脂组合物、使用该树脂组合物的反射器用树脂框架、反射器、半导体发光装置、及使用该树脂组合物的成形方法。

[0016] 用于解决问题的方法

[0017] 本发明人等为了实现上述目的进行了潜心研究，结果发现，可通过下述的发明实现该目的。即，本发明如下所述。

[0018] [1] 一种电子束固化性树脂组合物，其含有聚甲基戊烯和交联处理剂，

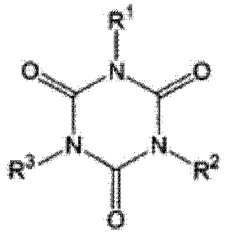
[0019] 所述交联处理剂具有饱和或者不饱和的环结构，且形成至少 1 个环的原子中的至少 1 个原子与烯丙基、甲基烯丙基、通过连接基团连接的烯丙基、及通过连接基团连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基键合，所述交联处理剂的分子量为 1000 以下。

[0020] [2] 根据 [1] 所述的电子束固化性树脂组合物，其中，形成所述交联处理剂的 1 个环的原子中的至少 2 个原子分别独立地与所述烯丙类取代基键合。

[0021] [3] 根据 [2] 所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述交联处理剂的环为 6 元环，且形成该环的原子中的至少 2 个原子分别独立地与所述烯丙类取代基键合，相对于 1 个烯丙类取代基所键合的原子，其它烯丙类取代基与间位原子键合。

[0022] [4] 根据 [1] ～ [3] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述交联处理剂由下述式 (1) 表示。

[0023]

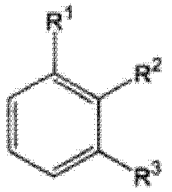


(1)

[0024] （式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地为烯丙基、甲基烯丙基、通过酯键连接的烯丙基、及通过酯键连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基。）

[0025] [5] 根据 [1] ～ [3] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述交联处理剂由下述式 (2) 表示。

[0026]



(2)

[0027] （式 (2) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地为烯丙基、甲基烯丙基、通过酯键连接的烯丙基、及通过酯键连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基。）

[0028] [6] 根据 [1] ～ [5] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其中，相对于聚甲

基戊烯 100 质量份，配合有 0.1 ～ 15 质量份的所述交联处理剂。

[0029] [7] 根据 [1] ～ [6] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物，其含有白色颜料。

[0030] [8] 根据 [7] 所述的电子束固化性树脂组合物，其含有所述白色颜料以外的无机粒子。

[0031] [9] 根据 [8] 所述的电子束固化性树脂组合物，其中，所述白色颜料以外的无机粒子为球状熔融二氧化硅粒子和 / 或异形截面玻璃纤维。

[0032] [10] 一种反射器用树脂框架，其含有 [1] ～ [9] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物的固化物。

[0033] [11] 根据 [10] 所述的反射器用树脂框架，其厚度为 0.1 ～ 3.0mm。

[0034] [12] 一种反射器，其由 [1] ～ [9] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物的固化物制成。

[0035] [13] 一种半导体发光装置，其在基板上具有光半导体元件及反射器，所述反射器设置于该光半导体元件的周围，且将来自该光半导体元件的光反射至规定方向，所述反射器的光反射面的至少一部分由 [1] ～ [9] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物的固化物制成。

[0036] [14] 一种成形体的制造方法，其包括 ：注塑成形工序，在注塑温度 200 ～ 400℃、模具温度 20 ～ 100℃下对 [1] ～ [9] 中任一项所述的电子束固化性树脂组合物进行注塑成形 ；和电子束照射工序，在注塑成形工序之前或之后实施电子束照射处理。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明，可提供一种在回流焊工序显示优异的耐热性，且即使在制成反射器等成形体的情况下也可发挥优异的耐热性的电子束固化性树脂组合物、使用该树脂组合物的反射器用树脂框架、反射器、半导体发光装置、及使用该树脂组合物的成形方法。

附图说明

[0039] 图 1 是表示本发明的半导体发光装置的一个例子的概略截面图。

[0040] 图 2 是表示本发明的半导体发光装置的一个例子的概略截面图。

[0041] 符号说明

[0042] 10・・・光半导体元件

[0043] 12・・・反射器

[0044] 14・・・基板

[0045] 16・・・引线

[0046] 18・・・透镜

具体实施方式

[0047] [1. 电子束固化性树脂组合物]

[0048] 本发明的电子束固化性树脂组合物含有聚甲基戊烯和特定的交联处理剂。

[0049] 聚甲基戊烯由于折射率为 1.46，与二氧化硅粒子的折射率非常接近，因此，即使在混合时也可抑制透射率或反射率等光学特性的阻碍。如果考虑该点，则可优选用作例如半导体发光装置的反射器。

[0050] 但是，有时相对于回流焊工序中的耐热性不充分。针对该问题，本发明通过在聚甲基戊烯中含有特定的交联处理剂并照射电子束，可制成即使在回流焊工序中也可发挥充分的耐热性的树脂组合物。由此，在制成反射器时也可防止因树脂的熔解引起的反射器的变形。

[0051] 聚甲基戊烯的熔点高达 232℃，即使在加工温度为 280℃左右也不会分解，具有分解温度为 300℃左右这样的特性。另一方面，由于具有这样的特性的有机过氧化物或光聚合引发剂通常不存在，因此，无法进行利用有机过氧化物的交联或利用紫外光的交联。

[0052] 另外，即使对聚甲基戊烯照射电子束（例如，吸收线量 :200kGy），也可在交联的同时进行分子链的切断，因此，树脂单体难以引起有效的交联。但是，通过含有本发明的交联处理剂，通过电子束照射有效地引起交联反应，因此，即使在回流焊工序中也可防止因树脂的溶解引起的变形。

[0053] 这样的交联处理剂具有饱和或者不饱和的环结构，具有形成至少 1 个环的原子中的至少 1 个原子与烯丙基、甲基烯丙基、通过连接基团连接的烯丙基、及通过连接基团连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基键合而成的结构。通过含有具有这种结构的交联处理剂，可发挥良好的电子束固化性，形成具有优异的耐热性的树脂组合物。

[0054] 作为饱和或者不饱和的环结构，可以举出 :环状环、杂环、芳香环等。形成环结构的原子数优选为 3 ～ 12，更优选为 5 ～ 8，进一步优选为 6 元环。

[0055] 另外，本发明的交联处理剂的分子量为 1000 以下，优选为 500 以下，更优选为 300 以下。如果分子量超过 1000，则树脂组合物中的分散性变差，即使照射电子束也无法引起有效的交联反应。

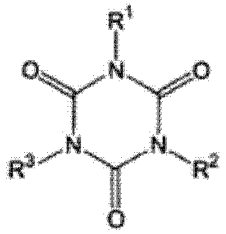
[0056] 另外，环结构的个数优选为 1 ～ 3，更优选为 1 或 2，进一步优选为 1。

[0057] 在此，作为本发明的交联处理剂中的连接基团，可以举出 :酯键、醚键、亚烷基、（杂）亚芳基等。形成环的原子中不与烯丙类取代基键合的原子为与氢、氧、氮等键合的状态、或与各种取代基键合的状态。

[0058] 本发明的交联处理剂优选形成该交联处理剂的 1 个环的原子中的至少 2 个原子分别独立地与烯丙类取代基键合。另外，在环结构为 6 元环的情况下，优选形成该环的原子中的至少 2 个原子分别独立地与烯丙类取代基键合，且相对于 1 个烯丙类取代基所键合的原子，其它烯丙类取代基与间位原子键合。

[0059] 进而，本发明的交联处理剂优选由下述式 (1) 或 (2) 表示。

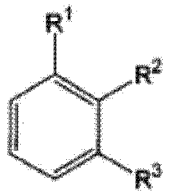
[0060]



(1)

[0061] （式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地为烯丙基、甲基烯丙基、通过酯键连接的烯丙基、及通过酯键连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基。）

[0062]



(2)

[0063] （式 (2) 中、R^1 ～ R^3 分别独立地为烯丙基、甲基烯丙基、通过酯键连接的烯丙基、及通过酯键连接的甲基烯丙基中的任一烯丙类取代基。）

[0064] 作为上述式 (1) 所示的交联处理剂，可以举出：三烯丙基异氰脲酸酯、甲基二烯丙基异氰脲酸酯、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯、异氰脲酸三甲基烯丙酯等。

[0065] 作为上述式 (2) 所示的交联处理剂，可以举出，邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯等。

[0066] 本发明的交联处理剂优选相对于聚甲基戊烯 100 质量份配合 0.1 ～ 15 质量份，更优选配合 0.5 ～ 5 质量份，进一步优选配合 0.1 ～ 2.5 质量份。通过配合 0.1 ～ 15 质量份，可不渗出而有效地进行交联。

[0067] 作为聚甲基戊烯树脂，优选 4- 甲基戊烯 -1 的均聚物，但也可以为 4- 甲基戊烯 -1 与其它 α - 烯烃、例如乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 辛烯、1- 癸烯、1- 十二烯、1- 十四烯、1- 十八烯、1- 二十烯、3- 甲基 -1- 丁烯、3- 甲基 -1- 戊烯等碳原子数 2 ～ 20 的 α - 烯烃的共聚物，也可为以含有 90 摩尔％以上的 4- 甲基 -1- 戊烯的 4- 甲基戊烯 -1 为主体的共聚物。

[0068] 4- 甲基戊烯 -1 的均聚物的分子量通过凝胶渗透色谱测得的聚苯乙烯换算的重均分子量 Mw 优选为 1,000 以上，特别优选为 5,000 以上。

[0069] 在本发明的电子束固化性树脂组合物中，优选含有白色颜料。通过含有白色颜料，可供于反射器等的用途。另外，优选含有白色颜料以外的无机粒子。作为该白色颜料以外的无机粒子，可以举出：球状熔融二氧化硅粒子、异形截面玻璃纤维、其它的玻璃纤维等，优选球状熔融二氧化硅粒子和 / 或异形截面玻璃纤维。这样的电子束固化性树脂组合物特别适用于反射器。

[0070] 作为本发明的白色颜料，可单独或混合使用氧化钛、硫化锌、氧化锌、硫化钡、钛酸钾等，其中，优选氧化钛。白色颜料的含量优选相对于聚甲基戊烯树脂 100 质量份为 5 ～ 200 质量份，更优选为 10 ～ 150 质量份，进一步优选为 20 ～ 80 质量份。

[0071] 就白色颜料的平均粒径而言，考虑到成形性且从得到高反射率的观点考虑，优选一次粒度分布为 0.10 ～ 0.50μm，更优选为 0.10 ～ 0.40μm，进一步优选为 0.21 ～ 0.25μm。平均粒径可以以通过利用激光衍射法的粒度分布测定得到的质量平均值 D50 形式求得。

[0072] 关于本发明的球状熔融二氧化硅粒子及异形截面玻璃纤维，通常配合在热塑性树脂组合物、及环氧树脂、丙烯酸树脂、有机硅树脂这样的热固化性树脂组合物中，得到的制品可单独使用或混合使用。

[0073] 在此，“所谓球状熔融二氧化硅粒子”的“球状”不是指玻璃纤维这样的纤维状、凹凸差大的形状、厚度薄的薄片状等形状，而是指从中心至表面的最大距离和最小距离为相同程度的形状，具体而言，是指下述平均球形度为 0.8 以上的近球形或者球形。通过为近球

形或者球形等形状，没有各向异性，可高填充，且在模具中的流动性、耐模具磨损性等也优异。

[0074] 上述平均球形度例如可通过对利用日本电子公司制扫描型电子显微镜“FE-SEM、型 JSM-6301F”拍摄的粒子图像进行图像分析来测定。即，由照片测定粒子的投影面积 (A) 和周长 (PM)。如果将对应于周长 (PM) 的真圆的面积设为 (B)，则该粒子的真圆度可以表示为 A/B。因此，如果设想具有与试样粒子的周长 (PM) 相同周长的真圆，则由于 $PM = 2\pi r$、$B = \pi r^2$，$B = \pi \times (PM/2\pi)^2$，各个粒子的球形度可以作为球形度 $= A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ 算出。求出如上得到的任意 200 个粒子的球形度，将其平均值设为粉末的平均球形度。另外，通常的市售品中标有“球状（球形）”的物质的平均球形度为 0.8 以上。

[0075] 球状熔融二氧化硅粒子经过例如下述工序制造：在炉内的熔融区域中所形成的火焰中，使二氧化硅粉末原料（例如硅石粉末）在粉末状态下与空气等载气一同从燃烧器喷射。一般而言，可使用市售品。

[0076] 从耐热性和成形性的平衡的观点考虑，球状熔融二氧化硅粒子的体积平均粒径优选为 0.1 ～ 500μm，更优选为 1 ～ 200μm，进一步优选为 5 ～ 150μm。该体积平均粒径可作为利用激光衍射法得到的粒度分布测定中的质量平均值 D50 求得。

[0077] 另外，所谓“异形截面玻璃纤维”是指具有截面的短径和长颈不同的截面形状的纤维。由于可在树脂流动方向 (MD) 和其垂直方向 (TD) 大致相等地增强，因此，在成形物的翘曲防止方面优异。

[0078] 在本发明中，优选为具有下述截面形状的平均纤维长度 0.75 ～ 300μm 的玻璃纤维：截面的短径 D1 为 0.5 ～ 25μm、长径 D2 为 0.6 ～ 300μm、D2 相对于 D1 之比 D2/D1 为 1.2 ～ 30。该纤维径及纤维长度可通过从玻璃纤维层叠体的任意点随机地抽出规定量的玻璃纤维，利用乳钵等粉碎抽出的纤维，利用图像处理装置进行测量来求得。

[0079] 球状熔融二氧化硅粒子和 / 或异形截面玻璃纤维的含量优选相对于聚甲基戊烯树脂 100 质量份为 10 ～ 300 质量份，更优选为 30 ～ 200 质量份，进一步优选为 50 ～ 120 质量份。

[0080] 本发明的电子束固化性树脂组合物可将上述的聚甲基戊烯树脂及交联处理剂、根据需要的球状熔融二氧化硅粒子、异形截面玻璃纤维及其它的玻璃纤维中的至少任一无机粒子以及白色颜料以如上所述的规定比混合来制作。作为混合方法，可应用二辊或者三辊、均质机、行星式混合机等搅拌机、聚合实验系统或实验用塑性磨机等熔融混炼机等公知的装置。这些在常温、冷却状态、加热状态、常压、减压状态、加压状态的任一状态下进行。

[0081] 另外，只要不损害本发明的效果，则可以含有各种添加剂。例如，为了改善树脂组合物的性质，可以配合各种晶须、有机硅粉末、热塑性弹性体、有机合成橡胶、脂肪酸酯、甘油酸酯、硬脂酸锌、硬脂酸钙等内部脱模剂或二苯甲酮类、水杨酸类、氰基丙烯酸酯类、异氰脲酸酯类、草酸苯胺类、苯甲酸酯类、受阻胺类、苯并三唑类、酚类等抗氧化剂或受阻胺类、苯甲酸酯类等光稳定剂等添加剂。

[0082] 通过使用本发明的电子束固化性树脂组合物，可成形各种成形体，也可以制作厚度更薄的成形体（例如反射器）。

[0083] 这样的成形体优选通过本发明的成形方法来制造。即，通过包括下述工序的成形方法来制作：注塑成形工序，在套筒温度 200 ～ 400℃、模具温度 20 ～ 100℃下，对本发明的

电子束固化性树脂组合物进行注塑成形；和电子束照射工序，在注塑成形工序之前或之后实施电子束照射处理。

[0084] 另外，只要不损害成形性，则可在成形前进行利用电子束照射的交联反应。

[0085] 对于电子束的加速电压，可根据使用的树脂或层的厚度适宜选定。例如在厚度为1mm左右的成型物的情况下，通常优选以加速电压250～2000kV左右使未固化树脂层固化。另外，在电子束的照射中，由于加速电压越高透射能力越增加，因此，在使用因电子束而劣化的基体材料作为基体材料的情况下，通过选定加速电压使得电子束的透射深度和树脂层的厚度实质上相等，可抑制对基体材料的多余的电子束的照射，可将因过量电子束引起的基体材料的劣化控制在最小限。另外，照射电子束时的吸收线量可根据树脂组合物的组成适宜设定，但优选使树脂层的交联密度饱和的量，优选为10～400kGy，更优选为50～200kGy。进而，作为电子束源，没有特别限定，例如可以使用科克罗夫特沃尔顿型、范得格雷夫型、共振变压器型、绝缘芯变压器型、或者直线型、高频高压加速器型、高频型等各种电子束加速器。

[0086] 如上所述的本发明的电子束固化性树脂组合物可作为涂布在基体材料上并固化的复合材料或电子束固化性树脂组合物的固化物应用于各种用途。例如可用作耐热性绝缘膜、耐热性脱模片、耐热性透明基体材料、太阳能电池的光反射片或以LED为代表的照明或电视用光源的反射器。

[0087] [2. 反射器用树脂框架]

[0088] 本发明的反射器用树脂框架含有将上述本发明的电子束固化性树脂组合物成形而成的固化物。具体而言，将本发明的反射器用树脂制成颗粒，通过注塑成形形成期望形状的树脂框架，由此可制造本发明的反射器用树脂框架。反射器用树脂框架的厚度优选为0.1～3.0mm，更优选为0.1～1.0mm，进一步优选为0.1～0.5mm。

[0089] 在本发明的电子束固化性树脂组合物中，例如可制作厚度比用形状为各向异性的玻璃纤维制作的树脂框架更小的树脂框架。具体而言，可制作0.1～3.0mm厚度的树脂框架。另外，如上成形而成的本发明的反射器用树脂框架即使减小厚度也不会产生因含有玻璃纤维等各向异性的填料而导致的翘曲，因此，形态稳定性及操作性也优异。

[0090] 本发明的反射器用树脂框架在其上载置LED芯片，再利用公知的密封剂进行密封，进行管芯键合而形成期望的形状，由此可形成半导体发光装置。另外，本发明的反射器用树脂框架作为反射器发挥作用，但也可作为支承半导体发光装置的框架发挥作用。

[0091] 另外，在本发明的反射器用树脂框架中，通过含有球状熔融二氧化硅粒子，与配合多孔二氧化硅粒子的情况相比，由于在制造该框架的工序中可抑制水引起的发泡，因此，未形成产生不良的程度的微细孔。因此，在使用该框架的制品（例如半导体发光元件）中，不易产生起因于微细孔的不良，因此，可提高作为该制品的耐久性。

[0092] [3. 反射器]

[0093] 本发明的反射器由将上述本发明的电子束固化性树脂组合物固化而成的固化物制成。

[0094] 该反射器可以与后述的半导体发光装置组合使用，也可以与由其它材料构成的半导体发光装置（LED安装用基板）组合使用。

[0095] 本发明的反射器主要具有使来自半导体发光装置的LED元件的光向透镜（出光

部）的方向反射的作用。对于反射器的详细情况，由于与本发明的半导体发光装置中所应用的反射器（后述的反射器 12）相同，因此，在此省略。

[0096] 另外，本发明的反射器通过含有球状熔融二氧化硅粒子，在制造该反射器的工序中可抑制水引起的发泡，因此未形成产生不良的程度的微细孔。因此，在使用该反射器的制品（例如半导体发光元件）中，不易产生起因于微细孔的不良，因此，可提高作为该制品的耐久性。

[0097] 如上所述，使用含有球状熔融二氧化硅粒子的电子束固化性树脂组合物形成了反射器的半导体发光元件由于在该反射器中未形成产生不良的程度的微细孔，因此，不易产生起因于微细孔的不良。因此，提高作为该制品的耐久性。

[0098] [4. 半导体发光装置]

[0099] 本发明的半导体发光装置如图 1 所例示，在基板 14 上具有光半导体元件（例如 LED 元件）10、和设置在该光半导体元件 10 周围且使来自光半导体元件 10 的光反射至规定方向的反射器 12。而且，反射器 12 的光反射面的至少一部分（在图 1 的情况下为全部）由上述本发明的反射器组合物的固化物制成。

[0100] 光半导体元件 10 为具有发出放射光（通常在白色光 LED 中为 UV 或蓝色光）的半导体芯片（发光体），其具有例如将由 AlGaAs、AlGaInP、GaP 或 GaN 构成的活性层利用 n 型及 p 型的包覆层夹住的双异质结构，为例如一边长度为 0.5mm 左右的六面体的形状。而且，在金属线接合安装的情况下，通过引线 16 与未图示的电极（连接端子）连接。

[0101] 反射器 12 的形状依据透镜 18 的端部（接合部）形状，通常为方形、圆形、椭圆形等筒状或轮状。在图 1 的概略截面图中，反射器 12 为筒状体（轮状体），反射器 12 的全部端面与基板 14 的表面接触、固定。

[0102] 另外，为了提高来自光半导体元件 10 的光的指向性，反射器 12 的内面也可以在上方扩大成锥状（参照图 1）。

[0103] 另外，反射器 12 在将透镜 18 侧的端部加工成对应于该透镜 18 的形状的情况下，也可作为透镜支架发挥作用。

[0104] 反射器 12 如图 2 所示，也可以仅使光反射面侧为由本发明的电子束固化性树脂组合物制成的光反射层 12a。此时，从降低热阻等观点考虑，光反射层 12a 的厚度优选设为 500μm 以下，更优选设为 300μm 以下。形成有光反射层 12a 的部件 12b 可由公知的耐热性树脂制成。

[0105] 如上所述，在反射器 12 上设有透镜 18，但其通常为树脂制，根据目的、用途等采用各种结构，也有时被着色。

[0106] 由基板 14、反射器 12 和透镜 18 形成的空间部可以为透明密封部，也可根据需要为空隙部。该空间部通常为填充有赋予透光性及绝缘性的材料等的透明密封部，可防止在金属线接合安装中由于因与引线 16 直接接触而施加的力、及间接施加的振动、冲击等，使引线 16 从与光半导体元件 10 的连接部、和 / 或与电极的连接部脱离、切断或短路而产生的电气不良情况。另外，同时可保护光半导体元件 10 不受湿气、尘埃等的影响，可长时间保持可靠性。

[0107] 作为赋予该透光性及绝缘性的材料（透明密封剂组合物），通常可以举出：有机硅树脂、环氧有机硅树脂、环氧类树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚碳酸酯树脂等。其

中，从耐热性、耐候性、低收缩性及耐变色性的观点考虑，优选有机硅树脂。

[0108] 以下，对图 1 所示的半导体发光装置的制造方法的一个例子进行说明。

[0109] 首先，通过使用具备规定形状的模腔空间的模具的转移成形、压缩成形、注塑成形等将上述本发明的反射材料树脂组合物成形为规定形状的反射器 12。然后，利用粘接剂或接合部件将另行准备的光半导体元件 10、电极及引线 16 固定于基板 14，再将反射器 12 固定在基板 14 上。接着，在由基板 14 及反射器 12 形成的凹部注入含有有机硅树脂等的透明密封剂组合物，通过加热、干燥等使其固化，形成透明密封部。然后，在透明密封部上配设透镜 18，得到图 1 所示的半导体发光装置。

[0110] 另外，也可在透明密封剂组合物未固化的状态下载置透镜 18 后，使组合物固化。

[0111] 实施例

[0112] 接着，利用实施例对本发明进一步详细地进行说明，但本发明并不受这些例子任何限定。

[0113] 需要说明的是，本实施例 1 ～ 15 及比较例 1 ～ 12 中使用的材料如下所述。

[0114] (A) 树脂

[0115] 聚甲基戊烯树脂 :TPX RT18（三井化学（株）制、分子量 :MW50 万～ 60 万）

[0116] 环聚烯烃共聚物树脂 :COC APL6015（三井化学（株）制、玻璃化转变温度 145℃）

[0117] 聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂 :Novaduran 5008（三菱工程塑料（株）制、固有粘度 [η] ＝ 0.9dl/g、熔融温度 224℃）

[0118] (B) 交联处理剂

[0119] 交联处理剂如下所述。另外，对于下述交联处理剂中结构可特定的物质，将下述表 1-1、1-2 及化学式示于以下。

[0120] 交 1 :DAP 单体（邻苯二甲酸二烯丙酯）Daiso 公司制

[0121] 交 2 :DAP 100 单体（间苯二甲酸二烯丙酯）Daiso 公司制

[0122] 交 3 :TAIC（异氰脲酸三烯丙酯）日本化成公司制

[0123] 交 4 :MeDAIC（甲基二烯丙基异氰脲酸酯）四国化成公司制

[0124] 交 5 :DA-MGIC（二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸）四国化成公司制

[0125] 交 6 :MA-DGIC（单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯）四国化成公司制

[0126] 交 7 :TMAIC（异氰脲酸三甲基烯丙酯）日本化成公司制

[0127] 交 8 :RICON153（聚丁二烯）Sartomer 公司制

[0128] 交 9 :RICON154（聚丁二烯）Sartomer 公司制

[0129] 交 10 :RICON157（聚丁二烯）Sartomer 公司制

[0130] 交 11 :TAIC 预聚物（异氰脲酸三烯丙酯预聚物）日本化成公司制

[0131] 交 12 :TEPIC(1,3,5- 三缩水甘油基异氰脲酸）日产化学公司制

[0132] 交 13 :TEPIC-PAS(1,3,5- 三缩水甘油基异氰脲酸和邻苯二甲酸酐的混合物）日产化学公司制

[0133] 交 14 :丙烯酸 1,3,5- 三 (2- 羧基乙基）异氰脲酸酯

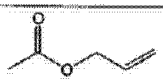
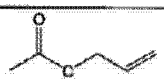
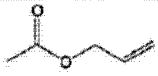
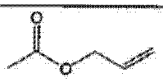
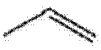
[0134] 交 15 :M315（异氰脲酸 EO 改性三丙烯酸酯）东亚合成公司制

[0135] 交 16 :DPHA（二季戊四醇六丙烯酸酯）日本化药制

[0136] [表 1]

[0137] 表 1-1

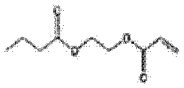
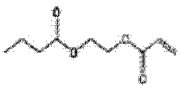
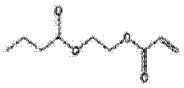
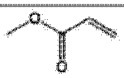
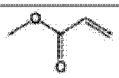
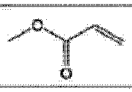
[0138]

	交联处理剂或交联助剂（分子量）	结构			
		式	R^1	R^2	R^3
交联处理剂 1	DAP 单体（ 246.3 ）	式 (2)			–
交联处理剂 2	DAP 100 单体（ 246.3 ）	式 (2)		–	
交联处理剂 3	TAIC（ 249.3 ）	式 (1)			
交联处理剂 4	MeDAIC（ 223.2 ）	式 (1)	CH_3		
交联处理剂 5	DA-MGIC（ 265.3 ）	式 (1)			
交联处理剂 6	MA-DGIC（ 281.3 ）	式 (1)			
交联处理剂 7	TMAIC（ 291.4 ）	式 (1)			

[0139] [表 2]

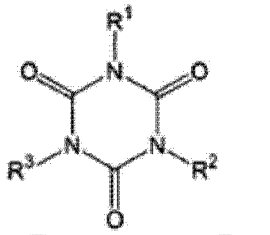
[0140] 表 1-2

[0141]

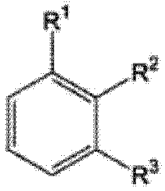
	交联处理剂或交联助剂（分子量）	结构			
		式	R^1	R^2	R^3
交联处理剂 8	RICON153（4,700）	式 (3)	在聚丁烯骨架中存在多个烯丙基		
交联处理剂 9	RICON154（5,200）	式 (3)	在聚丁烯骨架中存在多个烯丙基		
交联处理剂 10	RICON157（1,800）	式 (3)	在聚丁烯骨架中存在多个烯丙基		
交联处理剂 11	TAIC 预聚物（3,000以上）	存在多个式 (1) 所示的环结构			
交联处理剂 12	TEPIC（297）	式 (1)			
交联处理剂 13	TEPIC—PAS	式 (1)			
交联处理剂 14	丙烯酸 CIC 酸酯（639.6）	式 (1)			
交联处理剂 15	M315（423）	式 (1)			
交联处理剂 16	DPHA（578）	式 (4)	-		

[0142] 表示表 1-1 及表 1-2 中的结构的式 (1) ～ (4) 如下所述。

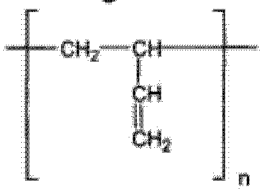
[0143]



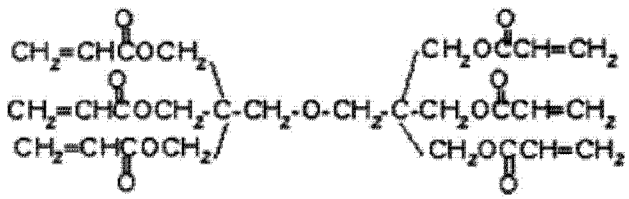
(1)



(2)



(3)



(4)

[0144] (C) 无机粒子

[0145] 异形截面玻璃纤维 :CSG3PA-820(日东纺 (株) 制、纤维长度 3mm)

[0146] (D) 白色颜料

[0147] 氧化钛粒子 :PF-691(石原产业 (株) 制金红石型结构平均粒径 0.21μm)

[0148] (E) 添加剂

[0149] 硅烷偶联剂 :KBM-303(信越化学 (株) 制)

[0150] 脱模剂 :SZ-2000(界化学 (株) 制)

[0151] 抗氧化剂 :IRGANOX1010(BASF・日本 (株) 制)

[0152] 加工稳定剂 :IRGAFOS168(BASF・日本 (株) 制)

[0153] [实施例 1 ～ 15、比较例 1 ～ 12]

[0154] 如表 2、表 3、表 4 所示配合、混炼各种材料,得到树脂组合物。另外,混炼以聚合实验系统 (分批式双轴) 进行。

[0155] 对于这些组合物,在 250℃、30 秒、20MPa 的条件下压制成形为 750mm×750mm× 厚度 0.2mm,制作成形体。

[0156] 使加速电压为 250kV,以规定的吸收线量对该成形体照射电子束。对它们的下述诸特性进行评价。将结果示于下述表 2、表 3、表 4。

[0157] (评价 1)

[0158] ・储能模量

[0159] 利用 RSAIII(TA INSTRUMENTS 制),在测定温度 25 ～ 300℃、升温速度 5℃ /min、Strain 为 0.1%的条件下测定成形后的试样。将 260℃下的储能模量示于下述表 2 及表 3。

[0160] (评价 2)

[0161] ・回流焊耐热

[0162] 使成形后的试样通过设定的小型氮气氛回流焊装置 RN-S(松下电工制) 使成形后的试样在试样表面的最高温度为 260℃下保持 10 秒,通过尺寸变化率 (纵向的变化率和横向的变化率之和) 评价有无变形。将结果示于下述表 4。

[0163] (评价 3)

[0164] ・长期耐热性

[0165] 将成形后的试样在 150℃下放置 24 小时、500 小时之前和之后,使用分光光度计 UV-2550(岛津制作所制) 测定波长 230 ～ 780nm 的光反射率。将波长 450nm 的结果示于表 4。

[0166]

[表3]

表2

			实施例							比较例								
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
材料配合	树脂	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	交联处理剂	种类	交1	交2	交3	交4	交5	交6	交7	交8	交9	交10	交11	交12	交13	交14	交15	交16
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
储能模量/kPa	电子束吸收线量	100kGy	无法测定	128	143	158	104	无法测定	无法测定	无法测定								
		200kGy	无法测定	9	169	4	29	无法测定	无法测定	无法测定								
		400kGy	0.11	19	358	18	20	12	67	无法测定								

[0167]

[表4]

表3

			实施例							比较例	
			8	9	10	11	12	13			
材料配合	树脂	质量份	100	100	100	100	100	100		100	
	交联处理剂	种类	交3								
		质量份	0.5	1	2	3	5	10		0	
储能模量/kPa	电子束吸收线量	50kGy	无法测定	22	60	80	155	213		无法测定	
		100kGy	无法测定	30	143	150	508	675		无法测定	
		200kGy	1	40	169	248	787	2270		无法测定	

[0168]

[表 5]

表 4

组成（质量份）			实施例		比较例	
			14	15	11	12
材料配合	树脂	聚甲基戊烯 TPX RT-18	100	100		
		环聚烯烃共聚物 APL6015			100	
		聚对苯二甲酸丁二醇酯 Novaduran 5008				100
	交联处理剂	交 3：TAIC（异氰脲酸三烯丙酯）	2	2	2	2
	无机粒子	异形截面玻璃纤维 CSG3PA-820		60	60	60
	白色颜料	氧化钛 PF-691	45	45	45	45
	添加剂	KBM-303	1.5	1.5	1.5	1.5
		SZ-2000	0.5	0.5	0.5	0.5
		IRGANOX1010	1	1	1	1
		IRGAFOS168	0.5	0.5	0.5	0.5
电子束吸收线量 (kGy) @加速电压 250kV			100	100	100	100
评价结果	回流焊耐热性 MAX 260℃ 尺寸变化率	长＋宽	0.7%	0.1%	0.6%	0.3%
	长期耐热性 反射率 @450nm	初期※	96%	95%	85%	94%
		24h 后	94%	92%	84%	92%
		500h 后	86%	83%	76%	82%

※“初期”是指在 150℃下放置之前。

[0169] 根据表 2 及表 3，本发明的树脂组合物通过在特定的交联处理剂的存在下进行电子束照射，即使在高温度区域也不会熔融，可以求得储能模量。由此可确认通过在特定的交联处理剂的存在下进行电子束照射，进行有效的交联反应。

[0170] 由表 3 可确认伴随交联处理剂的量、电子束照射量的增加，储能模量也增加。由此可确认交联度依赖于交联处理剂的量、电子束照射量。

[0171] 另外，在仅为树脂和交联处理剂的树脂组合物的情况下，如果交联处理剂的量增加，则发现有难以压制成形的倾向，但通过在该树脂组合物中配合无机粒子或白色颜料，可压制成型。

[0172] 另外，由表 4 可确认在经电子束照射的反射用树脂组合物中，因回流焊试验引起的形状变化也显著减轻。另外，可确认长期耐热性优异。特别是如果比较树脂种类不同的实施例 15、比较例 11 及比较例 12 的结果，则可知实施例 15 的尺寸稳定性及长期耐热性最优异。

[0173] 根据以上内容，可以说本发明的树脂组合物对于反射器或半导体发光装置用的反射材料是有用的。

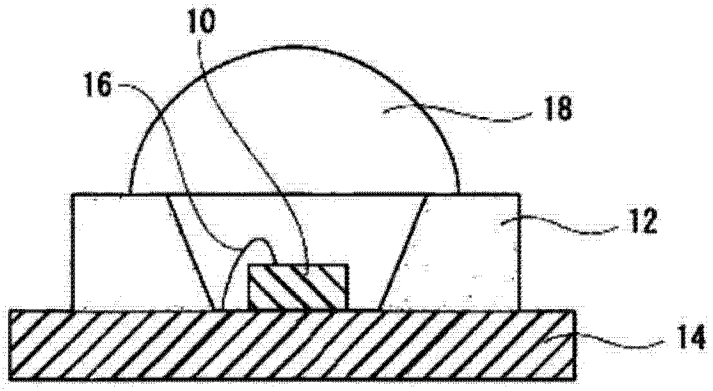


图 1

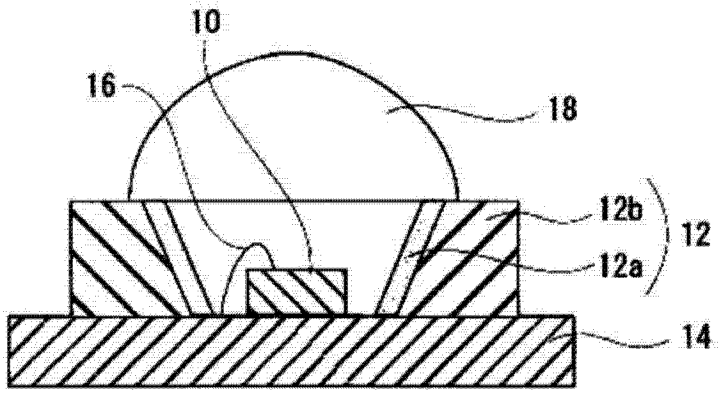


图 2